Über die polychromen Salze aus Dimethyl- und Diphenyl-Violursäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Robert Robison

aus **Newark-on-Trent** (England).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 16. Juli 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meinen Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

Allgemeiner Teil.

Pantochromie und Chromotropie bei den festen Salzen aus Dimethyl- und Diphenyl-Violursäure 9

Farbe der Lösungen polychromer Salze 13

Molekulargröße der polychromen Salze 16

Ursache der Chromoisomerie und der Pantochromie 17

Experimenteller Teil.

Alkalisalze aus Dimethylviolursäure 23

Salze mit organischen Basen 29

Alkalisalze aus Diphenylviolursäure 34

Optische Untersuchung der Dimethyl- und Diphenylviolursäure und ihrer Salze 39

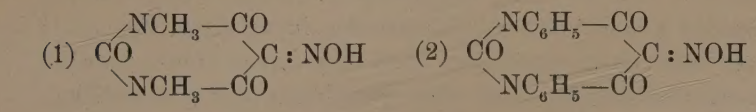
Anhang: Notiz über Purpursäure 47

Allgemeiner Teil.

Durch Hantzsch und Isherwood[1]), sowie durch Hantzsch und Issaias[2]) ist festgestellt worden, daß die Salze aus Violursäuren mit farblosen Metallen „pantochrom" sind, also in allen Farben auftreten, sowie daß viele Salze ein und desselben Metalls variochrom sind, d. i. in verschiedenfarbigen Formen auftreten und je nach den Bedingungen ihre Farbe verändern können.

In der vorliegenden Arbeit sind diese auffallenden Phänomene der Pantochromie besonders bei den Salzen der Dimethylviolursäure und Diphenylviolursäure untersucht worden, namentlich auch in indifferenten Lösungen. Die Hoffnung, hierdurch einen Einblick in die Ursache dieser Erscheinungen zu gewinnen, ist auch nicht getäuscht worden.

Daß bei den Salzen der farblosen Dimethylviolursäure (1) und Diphenylviolursäure (2)



alle Farben auftreten, wird durch die folgenden Beispiele erwiesen:

Gelb: saures Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, NH_4-Dimethylviolurat; Mononatrium- und Lithium-Dimethylviolurat + Phenol; Lithium-Diphenylviolurat.

---

[1]) Berl. Ber. **42**, 986 (1909).
[2]) Berl. Ber. **42**, 1000 (1909).

Rot (bis Rotviolett): Li- und Na-Dimethylviolurat; Li- und Na-Diphenylviolurat; K-, Rb-, Cs-Dimethylviolurat + Phenol; Methylamin-, Äthylamin-, Propylamin-, Benzylamin-Dimethylviolurat.

Violett: K-Dimethylviolurat + $^1/_2$ H_2O; Dimethylamin-Dimethylviolurat; NH_4-Diphenylviolurat + Alkohol.

Blau (bis Blauviolett): K-, Rb-, Cs-Dimethylviolurat, Tetramethylammonium-, Tetraäthylammonium-, Piperidin-Dimethylviolurat; K-, Rb-, Cs-Diphenylviolurat.

Grün: Ag-Dimethylviolurat + Pyridin; saures Rb- und Cs-Diphenylviolurat.

Farblose Salze fehlen hier, sodaß das farblose Silberviolurat + 2 Pyridin von Hantzsch und Issaias (loc. cit.) der einzige Repräsentant der Leukosalze bleibt.

Chromotropie, wie sie schon Hantzsch und Issaias (loc. cit.) bei den variochromen Lithium- und Natrium-Dimethylvioluraten beschrieben haben, tritt nicht selten auf; wie folgende neue Beispiele zeigen:

Die Piperidin- und Dibenzylaminsalze der Dimethylviolursäure existieren in einer roten und einer indigoblauen Form, Silberpyridindimethylviolurat in einer grünen und einer blauvioletten Form, die quantitativ in einander umgewandelt werden können und als Chromosalze in scharfem Gegensatz zu dem oben erwähnten von Hantzsch und Issaias isolierten fast farblosen Silberpyridinsalz der gewöhnlichen Violursäure stehen. Endlich besteht Lithiumdiphenylviolurat in einer gelben und einer roten Form.

Die Beständigkeit der verschiedenen „Modifikationen" dieser variochromen Salze differiert sehr stark; doch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der festen völlig trocknen Salze meist sehr gering. So bleibt das grüne Silberpyridindimethylviolurat, das in feuchtem Zustand sehr rasch in das blaue Salz übergeht, in trocknem Zustand Monate lang unverändert.

Die Umwandlung labiler Formen in die stabilen wird auch hier durch katalytisch wirkende Lösungsmittel sehr begünstigt; so geht dasselbe grüne Silberpyridinsalz durch Zusatz eines Tropfens Alkohol ohne Gewichtsveränderung in das blaue Salz über. Ferner kristallisiert das Lithiumdimethylviolurat aus Wasser rot, nach Hantzsch und Issaias (loc. cit.) aus absolutem Methylalkohol gelb, wird dann aber durch Luftfeuchtigkeit sofort wieder rot. Das in ähnlicher Weise aus Methylalkohol erhaltene Lithiumdiphenylviolurat ist dagegen an der Luft beständig, geht aber durch Umkristallisieren aus Wasser in das rote Salz über.

„Bestimmte Einflüsse der Natur der farblosen Metalle (und Kationen) auf die Farbe bezw. Stabilität der farbigen festen Salze sind (nach Hantzsch) unverkennbar. So wirken die Kationen im allgemeinen optisch um so schwächer, je weniger positiv sie sind, je näher sie also elektrochemisch dem substituierten Wasserstoff stehen und umgekehrt optisch um so stärker, je positiver sie sind.“ Daß dieser Satz auch für die Alkalisalze der Diphenylviolursäure gilt, zeigt folgende Reihe:

Li-Salz: gelb (labil), rot (stabil).
Na-Salz: rotviolett.
K-, Rb-, Cs-Salz: blau.

Noch auffallender ist die Gültigkeit des Satzes bei den Salzen der Dimethylviolursäure mit organischen Basen zu beobachten, da man hier meist deren Dissoziationskonstanten[1]) kennt (s. die Tabelle auf S. 12).

Mit Ausnahme der auch sonst (vielleicht durch sterische Ursachen) abnormen Trialkylaminsalze werden also die blauen Formen der Salze auf Kosten der rosaen Formen im allgemeinen um so mehr begünstigt, je stärker positiv die Kationen werden.

---

[1]) Bredig, Z. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

Base	k Dissoziationskonstante bei 25°	Farbe des neutralen Salzes
Ammoniak	$10^{-5} \times 1{,}87$	rosa
Benzylamin	$10^{-5} \times 2{,}4$	rosa
Trimethylamin	$10^{-5} \times 7{,}4$	blau
Propylamin	$10^{-4} \times 4{,}7$	rosa
Methylamin	$10^{-4} \times 5{,}0$	rosa
Tripropylamin	$10^{-4} \times 5{,}5$	kein neutrales Salz
Äthylamin	$10^{-4} \times 5{,}6$	rosa
Triäthylamin	$10^{-4} \times 6{,}4$	blauviolett
Dimethylamin	$10^{-4} \times 7{,}4$	violett
Dipropylamin	$10^{-3} \times 1{,}02$	blauviolett
Diäthylamin	$10^{-3} \times 1{,}26$	blauviolett
Piperidin	$10^{-3} \times 1{,}58$	blau
Tetramethylammonium	stark wie NaOH	blau
Tetraäthylammonium	„ „ „	blau
Tetrapropylammonium	„ „ „	blaugrün

Auch der Einfluß der angelagerten Stoffe auf die Farbe der festen Salze äußert sich ähnlich: Anlagerung eines „negativen" Lösungsmittels, wie Phenol, wirkt hypsochrom, Anlagerung eines positiven Mediums, wie Pyridin, bathochrom.

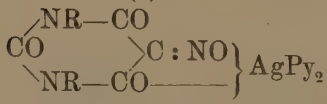
Als Beispiele seien angeführt:

Li-, Na-Dimethylviolurat rot; + 1 Phenol gelb.
K-, Rb-, Cs-Dimethylviolurat blau; + 1 Phenol rosa.
Ag-Dimethylviolurat braun; + 1 Pyridin blauviolett.

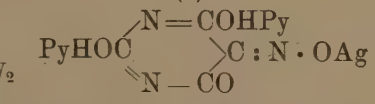
Die Tatsache, daß das Silberdipyridinsalz der gewöhnlichen Violursäure farblos ist, ist danach jedenfalls durch abweichende Konstitution dieses Salzes zu erklären. Wie die wahren Silberpyridinsalze, so sollte auch das Silberpyridinviolurat blau sein (Formel 1); da es farblos ist, werden die beiden Pyridinmoleküle nicht das stark positive komplexe Silberdipyridinion bilden, sondern von den durch Enolisierung

erzeugten Hydroxylgruppen fixiert werden (Formel 2) und damit den Di- und Tri-Metallvioluraten zu vergleichen sein.

(1)



(2)



Hierfür spricht auch, daß diese Leukosalze nur bei den enolisierbaren Violursäuren, nicht aber bei den strukturell unveränderlichen Dialkylviolursäuren auftreten; ferner, daß dieses farblose Salz sich doch blau in Pyridin auflöst: es wird alsdann noch Pyridin vom Silber zum wahren Silberpyridinsalze gebunden.

Daß durch Anlagerung von Lösungsmitteln nur die Stabilitätsverhältnisse der Chromosalze verschoben werden, zeigt sich am deutlichsten dadurch, daß manche Additionsprodukte der Chromosalze ebenso oder wenigstens ganz ähnlich variochrom sind, wie die reinen Salze.

Beispiel solcher Chromotropien:

Ag-Dimethylviolurat + 1 Py: blauviolett (stabil) und grün (labil).

Farbe der Lösungen polychromer Salze.

In demselben Lösungsmittel sind die variochromen Formen ein und desselben Salzes stets identisch, also z. B. die verschiedenfarbigen Lithiumsalze in Wasser, Alkohol und Phenol, oder die verschiedenfarbigen Silberpyridinsalze in Chloroform. Auch stellt sich die Lösungsfarbe stets augenblicklich ein, sodaß verschiedene variochrome Lösungen desselben Salzes bei gleichen Bedingungen auch nicht vorübergehend zu bestehen scheinen.

Die verschiedenfarbigen Salze mit verschiedenen farblosen Kationen werden in verdünnten wässerigen Lösungen natürlich ebenfalls gleichfarbig, indem sie die Ionenfarbe annehmen. Doch zeigen sehr leicht lösliche Salze

bisweilen bereits in konzentrierten wässerigen Lösungen merkliche Farbenunterschiede; beispielsweise die

Alkalisalze aus Diphenylviolursäure.

	In konz. H_2O-Lösung	In konz. Methylalkohol-Lösung.
Li-Salz	rotviolett	rot
Na-Salz	violettrot	violettrot
K-, Rb-, Cs-Salz	violett	blauviolett

Indifferente Lösungsmittel nehmen viele organische Ammoniumsalze ebenfalls mit verschiedener Farbe auf; beispielsweise die

Propyl-Ammoniumsalze aus Dimethylviolursäure.

	Monopropylsalz	Dipropylsalz	Tripropylsalz	Tetrapropylsalz
Chloroform	rot	rotviolett	violett	blau

Die meisten Alkalisalze der Violursäure, Mono- und Dimethylviolursäure lösen sich nicht oder nur sehr wenig in Aceton, Chloroform usw. Dagegen sind alle Alkalisalze der Diphenylviolursäure in diesen indifferenten Lösungsmitteln löslich, einige sogar sehr leicht. Durch die Farbe dieser Lösungen werden die folgenden zwei von Hantzsch (loc. cit.) gegebenen Sätze durchaus bestätigt.

a) „Die Farbe verschiedener Alkalisalzlösungen in demselben Lösungsmittel vertieft sich vom Lithium bis zum Cäsium, also mit zunehmender Stärke des Kations."

Als Beispiele hierfür seien die folgenden angeführt:

Alkalisalze aus Dimethylviolursäure in Phenol.

	Li	Na	K, Rb, Cs
Verdünnte Lösung	gelb	gelborange	orange
Konzentrierte Lösung	orange	rot	karmoisinrot

Alkalisalze aus Diphenylviolursäure in Chloroform.

Li	Na	K	Rb	Cs
orangerot	rot	violettblau	blauviolett	blau, mit einem Stich ins Violett

Hierbei ergab sich auch durch genauere optische Untersuchungen, daß von den dem Auge gleichfarbig erscheinenden Lösungen der K-, Rb- und Cs-Salze in Phenol das K-Salz schwächer farbig ist als das Rb-Salz und dieses wieder schwächer als das Cs-Salz.

b) „Die Farbe ein und desselben Salzes in verschiedenen (nicht oder kaum dissoziierend wirkenden) Lösungsmitteln wird durch „negative" Lösungsmittel geschwächt und durch „positive" verstärkt."

Hierbei seien unter „negativen" Lösungsmitteln solche verstanden, die wie Phenol in wässriger Lösung schwach sauer sind, und unter „positiven" Lösungsmitteln solche, die wie Ammoniak und Amine in wässeriger Lösung als Basen reagieren. Die Phenollösungen sind, um die der Hydrolyse entsprechende „Phenolyse" zu kompensieren, bei Anwesenheit von etwas Alkaliphenolat untersucht worden. Man hat danach etwa folgende Reihenfolge der Lösungsmittel als „Auxochrome":

Phenol, Chloroform, Essigester, Aceton, Pyridin, Piperidin.

In derselben Reihenfolge vertieft sich also die Farbe eines in diesen Lösungsmitteln gelösten Salzes. Angeführt seien folgende Beispiele:

	Phenol	Chloroform	Essigester	Aceton	Pyridin
Li-Dimethylviolurat	gelborange	unlöslich	unlöslich	unlöslich	karmoisinrot
Ag- „	rot	unlöslich	unlöslich	unlöslich	blau
Li-Diphenylviolurat	orange	rotorange	rotorange	rot	violett
K- „	rot	blauviolett	blauviolett	blau	blau
Cs- „	rotviolett	blau, mit einem Stich ins Violett		blau	blau

Die optische Untersuchung dieser verschiedenfarbigen Lösungen zeigte, daß es nur zwei wesentlich verschiedene Typen der Absorption gibt, nämlich den Typus der farblosen Säure und den Typus der farbigen Salze. Dimethyl- und Diphenylviolursäure haben (siehe Tafel I und IV) nur ein schwaches Band im Ultraviolett, die Spektra ihrer Salze dagegen zwei Banden, eins im Ultraviolett und eins im sichtbaren Teil. Im Ultraviolett absorbieren alle untersuchten Salzlösungen fast, und die der Alkalisalze der Diphenylviolursäure in Chloroform völlig gleichartig. Dagegen wird das Band im sichtbaren Teil verschoben und zugleich vertieft von den Lithium- bis zu den Cäsiumsalzlösungen.

Auch der Einfluß der Lösungsmittel wurde beim Cäsiumsalz durch Vergleich der blauvioletten Chloroformlösung und der reinblauen Acetonlösung optisch genauer untersucht. Diesem sichtbaren Farbunterschied entsprechend ist das Band im Absorptionsspektrum der blauen Acetonlösung noch weiter nach dem Rot als in der blauvioletten Chloroformlösung verschoben.

Vor allem ist aber bemerkenswert, daß die Absorptionskurven dieser Salzlösungen denen der blauen Lösungen der echten aliphatischen Nitrosoverbindungen nach Baly und Desch[1]) um so näher kommen, je blauer sie sind, d. i. je positiver das Metall und das Lösungsmittel ist.

Molekulargröße der polychromen Salze.

Die Leichtlöslichkeit der Alkali-Dimethylviolurate in Phenol gestattete die Bestimmung der Molekulargröße; hiernach sind die mit verschiedenen Farben gelösten Salze monomolekular. In Phenollösung ist allerdings die Verschiedenheit der Farbe nicht bedeutend; da aber nach anderen noch nicht veröffentlichten Bestimmungen auch für die sehr verschiedenfarbigen Lösungen anderer Oximidoketonsalze in

[1]) J. Am. Chem. Soc. **93**, 1747 (1908).

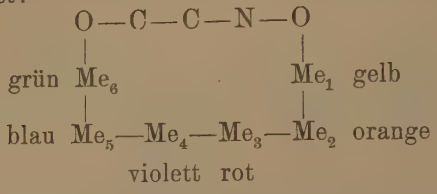
nicht dissoziierenden Medien dasselbe gilt, kann man nach Hantzsch (loc. cit.) sagen: „alle mit gelber, oranger, roter, violetter und blauer Farbe in verschiedenen, nicht dissoziierenden Medien gelösten Salze sind monomolekular, also nicht poylmere Formen". Wir können deshalb mit größter Wahrscheinlichkeit schließen, daß auch bei den festen Salzen nicht Polymerie die Ursache der Polychromie ist.

Ursache der Chromoisomerie und der Pantochromie.

Das Auftreten der Körperfarbe bei der Salzbildung auf auxochrome Wirkungen der betreffenden Metalle zurückzuführen, ist schon darum unmöglich, weil ein und dasselbe „farblose" Metallion, z. B. Silber oder Lithium mit den Violursäuren ganz verschiedenfarbige „Modifikationen" von Salzen erzeugt, also bei den variochromen Salzen ganz verschieden auxochrom wirken müßte. Man kann also die Bildung farbiger Salze aus diesen farblosen Säuren nur chemisch, sei es durch Umlagerung oder durch Bindungswechsel erklären. Da nun die Farbe bezw. die Polychromie niemals bei einfachen Oximsalzen $>C:N\cdot OMe$, sondern stets nur bei Oximidoketonsalzen auftritt, so wird die Farbe auf Mitwirkung der Ketongruppe bei der Salzbildung zurückzuführen sein.

Um nicht nur das Auftreten der Farbe, sondern auch die Pantochromie zu erklären, könnte man zunächst annehmen, daß die betr. Metalle überhaupt nicht nur von dem einen (Oxim) Sauerstoffatom, sondern auch vom Karbonylsauerstoff, und zwar von beiden Sauerstoffatomen mit verschieden großen, wechselnden Affinitätsbeträgen, je nach ihrer verschiedenen Natur, gebunden würden. Die verschiedenen Metalle würden also an verschiedenen Stellen zwischen den beiden Sauerstoffatomen in stabiler Lage fixiert sein oder um dieselbe oszillieren. Die Verschiedenheit der Farbe würde dann durch die Verschiedenheit der Stellung jedes Metallatoms erzeugt werden. Dies wäre etwa so zu veranschaulichen, wobei Me_1,

Me_2 . . . Me_n verschiedene farblose Metallatome bedeuten, und der Oximidoketonrest (CO · CNO) ohne Doppelbindungen dargestellt ist:



Doch bieten derartige Vorstellungen und Formulierungen zurzeit nicht genug Vorzüge dar, um die Einführung eines ganz neuen Prinzips der Bindung zu rechtfertigen, zumal verschiedene Tatsachen damit nicht übereinstimmen. So ist zu betonen, daß trotz der Pantochromie doch gewisse Farben durch Häufigkeit ihres Auftretens und durch gute Kristallisation der betr. Salze entschieden bevorzugt sind. Man hat danach drei Hauptformen mit drei Hauptfarben, nämlich gelbe Salze, rote Salze und blaue Salze. So sind auch die meisten Salze von Dimethyl- und Diphenylviolursäuren entweder karmoisinrot oder blau (bis blauviolett), oder gelb. Außerdem finden sich, aber nur vereinzelt, einige grüne Salze. So kann man also sagen: Ein und dasselbe Oximidoketon bildet primär, als gesonderte Typen, außer den Leukosalzen, gelbe, rote und blaue Salze, und erst sekundär andersfarbige Salze als Mischsalze. Als solche Mischsalze mit Zwischenfarben charakterisieren sich z. B. die gut kristallisierenden violetten Salze, welche die aus roten und blauen Salzen durch Mischen herzustellende Mischfarbe besitzen. Die Farbe der grünen Salze läßt sich analog aus gelben und blauen Salzen, die der orangen Salze aus gelben und roten herstellen. Daß im festen Zustand sich mehrere Moleküle assoziieren, wie es zur Bildung fester Mischsalze erforderlich ist, folgt aus der Existenz fester, saurer Salze, die natürlich aus 1 Mol. Neutralsalz und 1 Mol. Säure bestehen müssen. Genau so werden also z. B. auch feste Salze

aus 1 Mol. rotem und 1 Mol. blauem Salz bestehen können und dann die violetten Salze bilden.

Hiernach handelt es sich also im Prinzip nur um die Konstitution der farblosen, gelben, roten und blauen Salze, da diese die gesonderten Hauptformen darstellen. Nicht zweifelhaft ist die Natur der farblosen Leukosalze; sie sind Salze der unveränderten Oximidoketone, enthalten also die Gruppe $-CO \cdot CNOMe$. Am einfachsten erscheint die Erklärung der gelben, roten und blauen Chromosalze durch Annahme von Strukturisomerie. In der Tat kann man für den Komplex

$$\left.\begin{matrix} -C-O \\ | \\ -C-N-O \end{matrix}\right\} Me$$

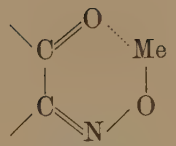
außer dem Typus der Leukosalze (1) noch drei verschiedene Strukturformeln mit Bindung des Metalls am Sauerstoff konstruieren, nämlich die Typen 2, 3 und 4.

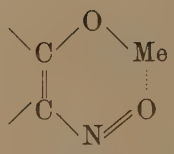
(1) Echte Oximidoketon-salze.	Chinoidsalze aus (2) Oximidoketonen	(3) Nitrosoenolen	(4) Nitrosoenol-salze.
$-C=O$	$-C-O$	$-C(OMe)-O$	$-C-OMe$
$-C=N \cdot OMe$	$-C-N \cdot OMe$	$-C\equiv\equiv N$	$-C-NO$
farblos.	gelb?	rot?	blau?

Endlich kann man zur Erklärung der Farbverschiedenheit das Vorhandensein und die verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen der Atome des ungesättigten chromophoren Komplexes und wohl auch der Nebenvalenzen der verschiedenen „farblosen“ Metallatome heranziehen.[1])

So erhält man, wenn man als einfachsten Fall nur Nebenvalenzen des Metalls mit Sauerstoffbindung annimmt, folgende zwei Formulierungen, bei welchen die Nebenvalenzen durch punktierte Linien von den Hauptvalenzen unterschieden sind:

[1]) A. Werner, Berl. Ber. **41**, 1062 (1908).

(1) 

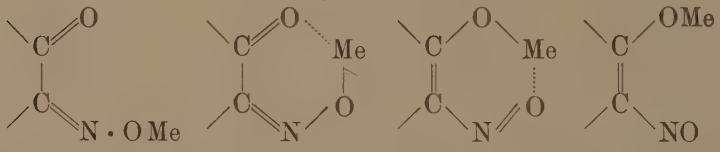
(2) 

Man hätte danach also zwei Arten ringförmiger Salze: erstens Chromosalze aus farblosen echten Oximidoketonsalzen CO · C : N · OMe, zweitens Chromosalze aus Nitrosoenolsalzen C(OMe) · C · N : O. Bei beiden würde die Farbe d. i. der Chromophor, durch eine „chinoide" Verbindung zweier vorher nicht verbundenen negativen Gruppen erzeugt werden.

Die vier Hauptformen (und Hauptfarben) der Salze aus Oximidoketonen, d. i. die farblosen, gelben, roten und blauen Salze, könnten alsdann durch folgende Formeln dargestellt werden:

Leukosalz. Chromosalze.

farblos (1) gelb (2) rot (3) blau (4)



Diese Formeln drücken also die besonders nahen Beziehungen zwischen farblosen und gelben Salzen einerseits, und zwischen roten und blauen Salzen andererseits, aber auch den leichten Übergang zwischen gelben und roten Salzen aus, der danach nur in einer Verschiebung zwischen Haupt- und Nebenvalenzen des Metalls und der Doppelbindungen bestehen würde. Somit würden die beiden äußersten Glieder Strukturisomere, und die beiden mittleren Glieder, die durch Betätigung und Veränderung von Nebenvalenzen gebildet worden sind, eine neue Form der Isomerie darstellen, die man als „Nebenvalenzisomerie" bezeichnen könnte.

Aus meinen optischen Untersuchungen ergibt sich nun folgendes: Die stärkst farbigen blauen Salze sind, wegen

der großen optischen Ähnlichkeit ihrer indifferenten Lösungen mit denen der aliphatischen Nitrosokörper, sicher Nitroso-Enolsalze mit der Gruppe

Die schwächst farbigen, gelben Salze stehen optisch durch das fast völlige Fehlen des Nitroso-Bandes im sichtbaren Spektrum den echten Oximidoketonen, freien Violursäuren, mit der Gruppe

näher, unterscheiden sich aber von ihnen noch durch das allen Salzen gemeinsame Band im Ultraviolett; sie können also nicht völlig unveränderte Oximidoketonsalze

sein, sondern enthalten einen chinoiden Chromophor, der durch eine „Isorrhopesis“ etwa im Sinne der Formel

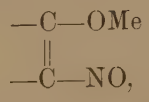
bedingt sein könnte.

Die roten Salze endlich stehen auch optisch zwischen den gelben und den blauen Salzen.

Unsere bisher erlangten Kenntnisse der polychromen Salze aus Violursäuren lassen sich danach folgendermaßen zusammenfassen:

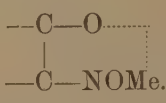
I. Die zwei extremsten Salztypen, die durch Farbe und Lichtabsorption am meisten von einander abweichen, sind Strukturisomere; nämlich

1. Blaue Nitroso-Enolsalze

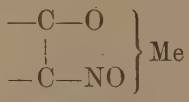


optisch den aliphatischen Nitrosokörpern sehr ähnlich.

2. Gelbe, konstitutiv veränderte Oximidoketonsalze: den freien Pseudosäuren ähnlich, aber doch auch „chinoid“ vielleicht mit der Gruppe



II. Die Zwischenformen, d. i. die Salze mit Zwischenfarben, namentlich die besonders häufigen roten Salze könnten entweder auf Strukturisomerie oder auf Nebenvalenz-Isomerie zurückgeführt werden, man kann sie daher vorläufig nur durch die Formel



darstellen. Als einfache Mischsalze der unter I charakterisierten strukturisomeren Salze können sie aber so lange nicht aufgefaßt werden, als man durch Mischung von blauen und gelben Salzen nicht rote Salze bekommen kann.

III. In allen Lösungen sind Lösungsgleichgewichte dieser Salzformen vorhanden. Dieselben verschieben sich um so mehr nach der Seite der blauen Nitrosoenolsalze, je stärker positiv das Metall und das Lösungsmittel sind, während natürlich umgekehrt schwach positive Metalle und negative Lösungsmittel (wie Phenol) den Oximidoketontypus begünstigen.

Experimenteller Teil.

Salze von Dimethylviolursäure.

Das Lithiumsalz ist von Hantzsch und Isherwood[1]) als hellkarmoisinrot beschrieben worden. Aus der Säure und Lithiummethylat in alkoholischer Lösung dargestellt und aus heißem Alkohol umkristallisiert, wird es in karmoisinroten Kristallen erhalten, die aber erst bei etwa 120° gewichtskonstant und dabei tiefrot werden.

0,2044 g Salz gaben 0,0592 g Li_2SO_4,

für $C_6H_6N_3O_4Li$ Ber. Li = 3,66%
Gef. Li = 3,69%.

Nach Zufügen von etwas Wasser und Trocknen über Calciumchlorid nahm das Salz ein Mol. Wasser auf und wurde dadurch wieder karmoisinrot.

0,1715 g wasserfreies Salz gaben 0,1877 g wasserhaltiges Salz,

für $C_6H_6N_3O_4Li + 1H_2O$ Ber. H_2O = 8,61%
Gef. H_2O = 8,6%.

Das gelbe von Hantzsch und Issaias[2]) beschriebene Salz konnte zwar wieder aus der methylalkoholischen Lösung erhalten werden, war jedoch so unbeständig, daß es schon beim Herausnehmen aus dem Exsikkator sehr rasch wieder rot wurde. Das rote Salz löst sich in Pyridin mit roter, etwas violettstichiger Farbe, und in Phenol mit orangegelber Farbe, die durch Zusatz von etwas überschüssigem Lithiumhydrat fast rein gelb wird.

---

[1]). Berl. Ber. **42**, 986 (1909).
[2]). Berl. Ber. **42**, 1000 (1909).

Das Phenolat des Lithiumsalzes wird aus der Phenollösung durch Äther als gelbes Salz gefällt. In feuchtem Zustande verliert es rasch sein Phenol und wird dadurch karmoisinrot; es kann jedoch filtriert und mit Äther gewaschen werden. In trockenem Zustande ist es beständig.

Das rote wasserhaltige Natriumsalz wird nach Hantzsch und Issaias[1]) bei 150° violett, indem es seine 3 Mol. Kristallwasser verliert, und dann bei gewöhnlicher Temperatur wieder rot. Ein Versuch bestätigte die erstere Farbänderung, zeigte aber, daß die letztere mit einer Aufnahme von 1 Mol. Wasser verbunden ist. Von den 3 Mol. Wasser in dem roten aus Wasser umkristallisierten Salz entfernten sich zwei bei 100° sehr rasch, das dritte Mol. dagegen nur sehr langsam.

0,8466 g rotes Salz gaben 0,6720 g violettes Salz.

$C_6H_6N_3O_4 \cdot Na \cdot 3H_2O$ Ber. $H_2O = 20{,}69\,\%$
Gef. $H_2O = 20{,}6\,\%$.

0,1824 g violettes Salz gaben 0,0626 g Na_2SO_4.

$C_6H_6N_3O_4Na$ Ber. $Na = 11{,}11\,\%$
Gef. $Na = 11{,}12\,\%$.

0,6720 g violettes Salz gaben nach 3 Tagen Stehen an der Luft 0,7304 g rotes Salz.

$C_6H_6N_3O_4Na \cdot H_2O$ Ber. $H_2O = 8{,}00\,\%$
Gef. $H_2O = 8{,}0\,\%$.

Jedoch wurde bestätigt, daß die Farbe des aus alkoholischer Lösung dargestellten roten Salzes beim Erhitzen unverändert bleibt, also nicht in violett umschlägt, so daß tatsächlich das Na-Salz in einer roten und violetten Form besteht. Die konzentrierte wässrige Lösung ist in der Kälte rotviolett, wird beim Erwärmen rein violett und beim Abkühlen wieder rotviolett. In Pyridin ist das Salz etwas löslich mit roter Farbe und in Phenol mit orangegelber (in konzentrierter Lösung oranger) Farbe.

[1]) loc. cit.

Das Phenolat des Na-Salzes kann wie das Lithiumsalz + Phenol hergestellt werden und ist diesem auch an Farbe und Beständigkeit ähnlich. Das über Kaliumhydrat gewichtskonstant gewordene gelbe Salz verliert sein Phenol, wenn man es mit Methylalkohol anfeuchtet und dann auf 100° erhitzt. Hierdurch wird es wieder karmoisinrot.

0,1003 g Salz verloren 0,0317 g Phenol.

$C_6H_6N_3O_4Na + C_6H_5OH$ Ber. Phenol = 31,23 %
Gef. 31,6 %.

Das blaue Kaliumsalz scheidet sich nach Hantzsch und Issaias[1]) durch Kochen des violetten wasserhaltigen Salzes mit Methylalkohol beim Abkühlen in schönen reinblauen Nadeln aus. An der Luft geht es allmählich in das violette Salz über, indem es $^1/_2$ Mol. Wasser annimmt. Das violette Salz verliert sein Wasser erst über 100°.

0,2415 g blaues Salz gaben 0,0940 g K_2SO_4.

$C_6H_6N_3O_4K$ Ber. K = 17,53 %
Gef. K = 17,50 %.

0,4675 blaues Salz gaben 0,4861 g violettes Salz.

$C_6H_6N_3O_4K + {}^1/_2H_2O$ Ber. H_2O = 3,88 %
Gef. H_2O = 3,83 %

Das Salz ist unlöslich in Pyridin, aber löslich in Phenol mit oranger (in konzentrierter Lösung roter) Farbe.

Das Phenolat des Kaliumsalzes wird aus der Phenollösung durch Äther gefällt. Es hat eine rosae Farbe und ist in trocknem Zustand beständig. Es konnte auch aus dem wasserfreien Kaliumsalze durch Zusatz von Phenol und nachheriges Trocknen im Exsikkator über Kaliumhydrat bis zur Gewichtskonstanz dargestellt und so auch analysiert werden.

0,0308 g Kaliumsalz gaben 0,0442 g Phenolat.

$C_6H_6N_3O_4K + C_6H_5OH$ Ber. Phenol = 29,65 %
Gef. 30,3 %.

---

[1]) loc. cit.

Das blauviolette Rubidiumsalz, von Hantzsch und Isherwood[1]) beschrieben, ist nicht wasserfrei, sondern enthält $^1/_2$ Mol. Wasser und geht durch Kochen mit Methylalkohol in das hellblaue wasserfreie Salz über. Letzteres bleibt an der Luft unverändert, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder blauviolett.

0,2464 g blaues Salz gaben 0,1217 g Rb_2SO_4.

$C_6H_6N_3O_4Rb$ Ber. Rb = 31,72 %
Gef. Rb = 31,6 %.

0,3976 g blauviolettes Salz gaben 0,1904 g Rb_2SO_4.

$C_6H_6N_3O_4Rb + {}^1/_2H_2O$ Ber. Rb = 30,70 %
Gef. Rb = 30,7 %.

0,6520 g blaues Salz gaben 0,6733 g blauviolettes Salz.

$C_6H_6N_3O_4Rb + {}^1/_2H_2O$ Ber. H_2O = 3,23 %
Gef. H_2O = 3,16 %.

Das Salz ist nicht in Pyridin, aber in Phenol mit orangegelber, in konzentrierter Lösung mit roter Farbe löslich.

Das rosafarbene Phenolat des Rb-Salzes ähnelt dem des Kaliumsalzes.

0,0412 g Rubidiumsalz gab 0,0560 g Phenolat.

$C_6H_6N_3O_4Rb + C_6H_5OH$. Ber. Phenol = 25,86 %
Gef. 26,4 %.

Das Cäsiumsalz wird aus konzentrierter alkoholischer Lösung als himmelblaues amorphes Pulver gefällt und durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol in tief-indigoblauen Nadeln erhalten.

0,2806 g amorphes Salz gaben 0,1604 g Cs_2SO_4.

$C_6H_6N_3O_4Cs$ Ber. Cs = 41,92 %
Gef. Cs = 42,0 %.

Es ist unlöslich in Pyridin, aber löslich in Phenol mit oranger bezw. roter Farbe.

---

[1]) loc. cit.

Das Phenolat gleicht den vorher beschriebenen Phenolaten.

0,1877 g Cäsiumsalz gaben 0,2435 g Phenolat.

$C_6H_6N_3O_4Cs + C_6H_5OH$ Ber. Phenol = 22,88 %
Gef. 22,9 %.

Dimethylviolursäure selbst gibt eine gelbe Phenollösung und mit 1 Mol. Phenol eine reingelbe Verbindung.

0,0403 g wasserfreie Säure gab 0,0610 g Phenolverbindung.

$C_6H_7N_3O_4 + C_6H_5OH$ Ber. Phenol = 33,69 %
Gef. 33,9 %.

Das Silbersalz, das von Andreasch[1]) als blau beschrieben worden ist, ist nach Dietze[2]) ein Silberkaliumsalz.

Das reine Silbersalz $C_6H_6N_3O_4Ag$ ist rotbraun und löst sich in Pyridin blau und in Phenol orange bezw. rot auf. Durch doppelte Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat kann man verschiedene blaue und grüne Salze herstellen, die sich aber alle als alkalihaltig, also als Doppelsalze erweisen. Wenn z. B. das feste Natriumsalz mit einer methylalkoholischen Lösung von Silbernitrat behandelt wird, so gewinnt man ein blaugrünes Silbernatriumsalz, das statt der berechneten 36,96 % Ag nur 31,1 %, dafür aber noch Natrium enthielt.

Andererseits erhält man aus einer methylalkoholischen Lösung des Lithiumsalzes ein olivgrünes Salz, das immer, auch nachdem es mehrere Male mit Methylalkohol ausgekocht worden war, mehr Silber als das neutrale Salz enthielt. Wahrscheinlich liegt ein Doppelsalz mit Silbernitrat vor.

0,2865 g Salz gaben 0,1487 g AgCl
0,2615 g Salz gaben 0,1353 g AgCl

$C_6H_6N_3O_4Ag$ Ber. Ag = 36,96 %
Gef. Ag = 39,1 %; 39,0 %.

---

[1]) Wien. Monatsh. **21**, 281 (1909).
[2]) Hantzsch u. Isherwood, Berl. Ber. **42**, 986 (1909).

Chromoisomere Silberpyridinsalze.

Das Silbersalz bildet mit 1 Mol. Pyridin zwei isomere Salze, und zwar ein grünes labiles und ein blauviolettes, stabiles Salz.

Das grüne labile Salz entsteht aus der tiefblauen Lösung des braunen Silbersalzes in Pyridin durch rasche Fällung mit einem großen Überschuß von Äther. Es ist jedoch in feuchtem Zustand sehr unbeständig und wandelt sich sogar in der Flüssigkeit nach wenigen Minuten in das blauviolette Salz um, sodaß es sehr rasch filtriert, mit Äther gewaschen, und im Vakuum getrocknet werden muß; alsdann ist es gut haltbar. In Chloroform löst es sich mit blauvioletter Farbe, kann durch rasche Fällung mit Äther wieder abgeschieden und sogar durch langsames Abdampfen zuweilen in schönen hellgrünen Nadeln kristallisiert erhalten werden.

0,2663 g Salz gaben 0,1024 g AgCl.

$C_6H_6N_3O_4Ag + C_5H_5N$ Ber. Ag = 29,09 %
Gef. Ag = 29,0 %.

Das blauviolette stabile Salz entsteht aus dem grünen Salz in der oben erwähnten Weise, scheidet sich aber auch aus der Pyridinlösung dann aus, wenn nur wenig Äther hinzugegeben worden ist, und es infolgedessen langsam ausfällt. Aus heißem Alkohol erhält man es in tiefblauvioletten Nadeln. In Chloroform gibt es dieselbe blauviolette Lösung wie das grüne Salz und scheidet sich daraus nach Zusatz einer kleinen Menge Äther wieder als amorphes Pulver aus. Beim Abdampfen der Chloroformlösung bleibt gewöhnlich eine Mischung beider Formen zurück. Im Exsikkator über Schwefelsäure und auch bei 100° verlieren beide Modifikationen nur sehr langsam Pyridin.

0,3020 g blauviolettes Salz gaben 0,1158 g AgCl.

$C_6H_6N_3O_4Ag + C_5H_5N$ Ber. Ag = 29,09 %
Gef. Ag = 28,9 %.

Das grüne Salz geht fast quantitativ in das blauviolette über, wenn man es mit Methylalkohol anfeuchtet und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz stehen läßt. Einige sehr kleine gelbe Flecken auf der Oberfläche wiesen auf die Bildung von etwas saurem Salze hin, auf das auch der minimale Gewichtsverlust zurückzuführen sein dürfte.

0,9336 g grünes Salz gaben 0,9325 g blauviolettes Salz.

Ein blauviolettes Silberammoniaksalz wird aus der alkoholischen Ammoniaklösung des Silbersalzes durch Äther gefällt und bleibt auch beim Abdunsten einer Lösung des festen Silbersalzes in wässrigem Ammoniak im Exsikkator zurück.

0,2143 g Silbersalz gaben 0,2273 g Silbersalz + Ammoniak.

$C_6H_6N_3O_4Ag + NH_3$ Ber. $NH_3 = 5{,}50\,\%$
Gef. $NH_3 = 5{,}72\,\%$.

Salze mit organischen Basen.

Methylaminsalz: Wird wasserfreie Dimethylviolursäure mit einer alkoholischen Methylaminlösung im Exsikkator verdunstet, so bleibt das rosafarbene neutrale Salz zurück, das an der Luft unter Bildung des sauren Salzes gelb wird. Es löst sich leicht in Chloroform mit roter Farbe.

0,0545 g Säure gaben 0,0637 g Salz.

$C_6H_7N_3O_4 \cdot NH_2CH_3$ Ber. $NH_2CH_3 = 14{,}35\,\%$
Gef. $NH_2CH_3 = 14{,}4\,\%$.

Das Dimethylaminsalz kann auf ähnliche Weise, aber auch aus der Lösung der Säure im Überschuß der Base durch Fällen mit Äther erhalten werden. Es ist violett, löst sich aber in Chloroform mit karmoisinroter Farbe.

0,0400 g Säure gaben 0,0500 g Salz.

$C_6H_7N_3O_4NH(CH_3)_2$ Ber. $NH(CH_3)_2 = 19{,}57\,\%$
Gef. $NH(CH_3)_2 = 20{,}0\,\%$.

Das blaue neutrale Trimethylaminsalz wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther gefällt, verliert aber sehr leicht die Hälfte des Trimethylamins und gibt dann das orangegelbe saure Salz. Die Lösung in Chloroform ist violett.

0,0866 g Säure gaben 0,1003 g oranges Salz.

$(C_6H_7N_3O_4)_2N(CH_3)_3$ Ber. $N(CH_3)_3 = 13{,}77\,\%$
Gef. $N(CH_3)_3 = 13{,}7\,\%$.

Das Tetramethylammoniumsalz wird am besten durch Behandeln des festen Silbersalzes mit Tetramethylammoniumjodid unter Aceton und Fällung der filtrierten Lösung mit Äther erhalten und zwar in schönen reinblauen Kristallen, die sehr schwer löslich in Chloroform und Pyridin sind.

Das rosafarbene Äthylaminsalz wird wie das Methylaminsalz hergestellt, verliert an der Luft leicht Äthylamin und bildet ein gelbes saures Salz. Die Lösung in Chloroform ist rot.

Das Diäthylaminsalz scheidet sich in blauvioletten Kristallen ab, wenn man der Lösung der Säure in alkoholischem Diäthylamin etwas Äther hinzufügt. Es ist in Chloroform mit karmoisinroter und in Pyridin mit blauer Farbe löslich.

0,3657 g Salz wurden durch 14,3 ccm $\frac{n}{10}$ HCl entfärbt.

$C_6H_7N_3O_4NH(C_2H_5)_2$ Ber. $NH(C_2H_5)_2 = 28{,}30\,\%$
Gef. $NH(C_2H_5)_2 = 28{,}5\,\%$.

Das neutrale blauviolette Triäthylaminsalz kann wie das Trimethylaminsalz isoliert werden, ist ebenfalls unbeständig und geht sehr leicht in das orangegelbe saure Salz über.

0,1845 g orangegelbes Salz wurden durch 4,0 ccm $\frac{n}{10}$ HCl entfärbt.

$(C_6H_7N_3O_4)_2N(C_2H_5)_3$ Ber. $N(C_2H_5)_3 = 21{,}45\,\%$
Gef. $N(C_2H_5)_3 = 21{,}9\,\%$.

Das Tetraäthylammoniumsalz kann durch Neutralisation der Säure mit einer wässrigen Lösung der Base, Eindunsten im Exsikkator, Extrahieren mit Chloroform und

Fällen mit Äther erhalten werden. Alsdann erscheint es violett, wird aber beim Umkristallisieren aus Chloroform rein blau und an der Luft sehr schnell wieder violett. Es ist möglich, daß diese zwei Formen nicht isomer sind, sondern daß das violette Salz $^1/_2$ Mol. Wasser enthält, zumal das Kaliumsalz auch wasserfrei blau, mit $^1/_2$ Mol. Wasser violett ist.

Das Propylaminsalz ist rosa und an der Luft ziemlich beständig. Es löst sich in Chloroform mit roter und in Pyridin mit blauer Farbe.

0,0781 g Säure gaben 0,1036 g Salz.

$C_6H_7N_3O_4NH_2(C_3H_7)$ Ber. $NH_2(C_3H_7)$ = 24,18 %
Gef. $NH_2(C_3H_7)$ = 24,6 %.

Das Dipropylaminsalz wird wie das Diäthylaminsalz in blauvioletten Kristallen erhalten.

Das neutrale Tripropylaminsalz ließ sich nicht isolieren, da aus der blauen Lösung der Dimethylviolursäure im Überschuß der Base durch Zusatz von Äther nur das orangegelbe saure Salz ausfällt. Dieses löst sich jedoch in Chloroform mit violetter und in Pyridin mit blauer Farbe.

0,0566 g Säure gaben 0,0786 g Salz.

$(C_6H_7N_3O_4)_2N(C_3H_7)_3$ Ber. $N(C_3H_7)_3$ = 27,88 %
Gef. $N(C_3H_7)_3$ = 28,0 %.

Behandelt man Silberdimethylviolurat mit Tetrapropylammoniumjodid unter Aceton, so geht unter Abscheidung von Silberchlorid das Tetrapropylammoniumsalz der Dimethylviolursäure mit tiefblauer Farbe in Lösung und wird durch Äther in grünlich blauen Kristallen gefällt. die sich in Chloroform mit rein blauer und in Pyridin mit blaugrüner Farbe lösen.

Das Benzylaminsalz ist wie die Monalkylaminsalze rosa.

Dibenzylaminsalze; Die heiße alkoholische Lösung von Dimethylviolursäure wird durch geringen Überschuß von Dibenzylamin violett und scheidet beim Abkühlen und Stehen

neben einander schöne rote und blauviolette Kristalle ab. Auch beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhält man wieder beide Formen, jedoch in wechselnder Menge. Das blauviolette Salz ist stabil, das rote labil und wandelt sich an der Luft so schnell in das blauviolette um, daß es sich kaum isolieren läßt.

Tribenzylamin bildet weder ein neutrales noch ein saures Salz mit Dimethylviolursäure.

Die Lösung der Säure in Pyridin ist rein gelb und ergibt durch Zusatz von Äther stets nur ein gelbes saures Salz.

0,0626 g Säure gaben 0,0761 g Salz,

$(C_6H_7N_3O_4)_2C_5H_5N$ Ber. $C_5H_5N = 17{,}60\,\%$
Gef. $C_6H_5N = 17{,}7\,\%$.

Chromoisomere Piperidinsalze.

Dimethylviolursäure löst sich in einer Mischung von Piperidin und Benzol mit tiefblauer Farbe und scheidet durch Äther ein violettes Öl ab, das allmählich in indigoblaue Kristalle übergeht. Bei sehr langsamer Abscheidung fällt jedoch kein Öl, sondern eine Mischung von sehr schönen roten und indigoblauen Kristallen aus. Das stabile, blaue Salz erhält man am besten beim Umkristallisieren aus Chloroform, das labile, rote Salz aus einer verdünnten Lösung in Alkohol und Äther. Jedoch bekommt man selten nur die eine Form allein, sodaß meist beide Salze mechanisch getrennt werden müssen. An der Luft geht das rote Salz allmählich in das blaue über, verliert aber hierbei etwas Piperidin unter Bildung des gelben sauren Salzes, sodaß es nicht ohne Gewichtsveränderung quantitativ umgelagert werden konnte.

Analyse des blauen Salzes.

0,4516 g Salz wurden durch 16,6 ccm $\frac{n}{10}$ HCl entfärbt.
0,5500 g Salz „ „ 20,3 „ „ „ „
0,3626 g Salz „ „ 13,5 „ „ „ „
$C_6H_7N_3O_4 \cdot C_5H_{11}N$ Ber. $C_5H_{11}N = 31{,}48\,\%$
Gef. $C_5H_{11}N = 31{,}2\,\%$; $31{,}4\,\%$; $31{,}6\,\%$.

Analyse des roten Salzes.

0,2683 g Salz wurden durch 10,1 ccm $\frac{n}{10}$ HCl entfärbt
0,5111 g Salz „ „ 19,3 „ „ „ „
0,6320 g Salz „ „ 23,8 „ „ „ „

$C_6H_7N_3O_4 \cdot C_5H_{11}N$ Ber. $C_5H_{11}N = 31{,}48\,\%$
Gef. $C_5H_{11}N = 32{,}0\,\%$; $32{,}1\,\%$; $32{,}0\,\%$.

Molekulargewichtsbestimmungen der Dimethylviolurate.

Lithiumdimethylviolurat ist, wie die folgende Tabelle zeigt, in Methylalkohol zufolge der Siedepunktsmethode in verdünnter Lösung fast vollständig, in konzentrierten Lösungen nur teilweise dissoziiert. Die Farbe der Lösungen entspricht diesem Unterschied; die sehr verdünnten Lösungen sind violett und zwar genau von derselben Farbintensität wie die wässrigen Lösungen, konzentriertere Lösungen sind rotviolett.

Lösungsmittel: Methylalkohol. Mol.-Erhöhung 8,8.

Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
14,6	0,340	0,206°	99	191
14,6	0,633	0,323°	118	

In Phenol sind Lithium- und Rubidium-Dimethylviolurat zufolge der Gefrierpunktsmethode monomolekular.

Lithiumsalz.

Lösungsmittel: Phenol. Mol.-Erniedrigung 74.

Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
16,4	0,382	0,894°	193	
16,4	0,672	1,523°	199	191
16,4	0,960	2,124°	204	
		Rubidiumsalz.		
15,0	0,470	0,910°	255	
15,0	0,676	1,250°	267	269,5
15,0	0,887	1,570°	278	

Die Phenollösung des Lithiumsalzes ist verdünnt orangegelb, konzentriert orangerot, die des Rubidiumsalzes verdünnt orange, konzentriert karmoisinrot, also entschieden intensiver farbig als die des Lithiumsalzes.

Salze aus Diphenylviolursäure.

Die für die Untersuchungen nötige Diphenylviolursäure wurde zuerst nach der Methode von Whitely[1]) dargestellt. Diphenylbarbitursäure wurde aus Diphenylharnstoff und Malonsäure in guter Ausbeute rein erhalten, und anfangs nach Whitely mit Äthylnitrit in Chloroformlösung behandelt, während später die folgende einfachere Methode mit besserem Erfolge angewandt wurde. Man löst Diphenylbarbitursäure in etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Natronlauge, fügt zuerst etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit und sodann tropfenweise sehr verdünnte Schwefelsäure unter Eiskühlung und starkem Rühren hinzu, worauf sich die farblose Diphenylviolursäure abscheidet. Sie wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die trockene Säure löst sich leicht in kaltem Methylalkohol und kristallisiert durch Zusatz von sehr wenig Wasser langsam in farblosen Nadeln, worauf man wieder etwas Wasser zusetzen und noch mehr Säure erhalten kann. Fügt man aber viel Wasser auf einmal hinzu, so fällt die Säure zu plötzlich und deshalb in einem weniger reinen Zustand aus. Die Diphenylviolursäure wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert.

0,1546 g Säure gaben 18,8 ccm N bei 17,5° und 739,5 mm.

$C_{16}H_{11}N_3O_4$ Ber. N = 13,59 %
Gef. N = 13,7 %.

Die Salze der Diphenylviolursäure werden durch freies Alkali in wässriger Lösung ziemlich rasch, in alkoholischer Lösung langsam zersetzt; deshalb müssen sie zwar zur Ver-

[1]) J. Chem. Soc. **91**, 1330 (1907).

meidung ihrer Verunreinigung durch saure Salze mit einem kleinen Überschuß von Base, aber in nicht wässriger Lösung dargestellt, und möglichst rasch ausgeschieden werden. Die Salze kristallisieren mit 1 Mol. Alkohol und halten einen Teil des Alkohols sehr fest. Will man ihn völlig entfernen, so muß man die Salze vor dem Erhitzen sehr fein zerreiben.

Das Lithiumsalz wird durch Zusatz von reichlich 1 Mol. Lithiumalkoholat aus der alkoholischen Lösung der Säure bei 0° gefällt, wobei man durch Reiben der Wände des Gefäßes die Auskristallisation möglichst beschleunigt. Das Salz wird rasch abfiltriert und aus heißem Alkohol als karmoisinrotes Alkoholat mit 1 Mol. Alkohol erhalten. Das fein pulverisierte Salz verliert $^3/_4$ Mol. Alkohol rasch schon bei 100°, das letzte $^1/_4$ Mol. aber sehr langsam erst bei 130°. Wenn man es aber in etwas Methylalkohol löst und im Exsikkator stehen läßt, so erhält man ein unten zu besprechendes gelbes Salz, das den gesamten Alkohol schon bei 100° rasch verliert. Hierbei zeigen sich die folgenden Farbänderungen: Während der ersten Minuten des Erhitzens bei 100° wurde das karmoisinrote Salz teilweise orangegelb, dann aber allmählich wieder karmoisinrot. Nach 4 Stunden bei 100° und 2 Stunden bei 115—118° blieb das Gewicht konstant; der Verlust entsprach etwas mehr als $^3/_4$ Mol. Alkohol. Da das Salz alsdann selbst bei 130° nur sehr langsam abnahm, wurde das Erhitzen wegen der Gefahr der Zersetzung eingestellt und dieses karmoisinrote Salz analysiert.

0,7162 g Salz verloren bei 115—118° 0,0722 g = 10,1%
0,7162 g Salz verloren bei 130° 0,0798 g = 11,1%

$C_{16}H_{10}N_3O_4Li + C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5OH = 12,74%.

0,2636 g bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,0449 Li_2SO_4.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Li$ Ber. Li = 2,22%
Gef. Li = 2,17%.

0,1968 g Salz verloren bei 100° 0,0179 g = 9,1%.

Wurde dieses Salz nun in Methylalkohol gelöst und über P_2O_5 eingetrocknet, so blieb ein gelbes Salz zurück; dieses verlor dann bei 100° auf ursprüngliches Salz berechnet insgesamt 0,0247 g, d. i. die 1 Mol. Äthylalkohol entsprechende Menge.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Li + C_2H_5OH$ Ber. $C_2H_5OH = 12{,}74\,\%$
Gef. $C_2H_5OH = 12{,}5\,\%$.

Dieses gelbe Salz liefert mit Wasser ein rotes Hydrat; quantitativ läßt es sich vermittelst Pyridin in das wasserfreie rote Salz umlagern: es bildet damit eine karmoisinrote Pyridinverbindung, welche bei 115° quantitativ in das ursprüngliche rote Salz übergeht.

0,1188 g gelbes Salz gaben 0,1184 g rotes Salz.

Das rote wasserfreie Salz löst sich in Pyridin mit violetter, in Aceton mit rein roter, in Chloroform mit orangeroter und in Phenol mit oranger Farbe, scheidet sich aber aus Aceton und besonders aus Chloroform in kurzer Zeit in der gelben Form ab. Das gelbe Salz ist in Aceton fast, in Chloroform vollständig unlöslich.

Das Natriumsalz wird wie das Lithiumsalz, also mit möglichst geringem Alkaliüberschuß isoliert. Aus etwas wasserhaltigem Alkohol wird es in karmoisinroten Nadeln erhalten, die bei 115° unter Gewichtsverlust in ein rotviolettes Pulver übergehen.

0,1392 g rotviolettes Salz gaben 0,0294 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Na$ Ber. $Na = 6{,}95\,\%$
Gef. $Na = 6{,}84\,\%$.

Das rotviolette Natriumsalz löst sich in Aceton mit roter Farbe, fällt aber nach einigen Minuten als hellrosaer Niederschlag wieder aus. In Essigester und Äthylalkohol ist es kaum, aber leicht in Methylalkohol mit rotvioletter und in Pyridin mit blauvioletter Farbe löslich.

Das Kaliumsalz ist schon von Whitely (loc. cit.) beschrieben worden. Auch aus alkoholischer Lösung wird es in blauvioletten Prismen erhalten, die statt der

$2^1/_2$ Mol. Wasser 1 Mol. Alkohol enthalten. Das fein pulverisierte Salz verliert den Alkohol bei 100° und wird dabei rein blau.

0,7101 g Salz verloren 0,0814 g
1,3618 „ „ „ 0,1577 g.

$C_{16}H_{10}N_3O_4K + C_2H_5OH$ Ber. $C_2H_5OH = 11{,}70\,\%$
Gef. $C_2H_5OH = 11{,}5\,\%$; $11{,}6\,\%$.

0,1017 g blaues Salz gaben 0,0254 g K_2SO_4
0,1733 g „ „ „ 0,0432 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{10}N_3O_4K$ Ber. $K = 11{,}27\,\%$
Gef. $K = 11{,}2\,\%$; $11{,}2\,\%$.

Es bindet 3 Mol. Wasser zu einem rotvioletten Hydrat, das über Phosphorpentoxyd wieder wasserfrei wird.

0,1013 g blaues Salz gaben 0,1173 g rotviolettes Hydrat.

$C_{16}H_{10}N_3O_4K + 3H_2O$ Ber. $H_2O = 13{,}47\,\%$
Gef. $H_2O = 13{,}6\,\%$.

Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Pyridin, Piperidin und Aceton mit blauer Farbe, noch leichter in Chloroform und Essigäther mit blauvioletter Farbe, die bei 100° rein blau wird. Auch in Methylalkohol ist es mit violetter Farbe ziemlich leicht, aber in Äthylalkohol sehr schwer löslich.

Das Rubidiumsalz fällt aus alkoholischer Lösung sofort blau aus und kristallisiert aus heißem Alkohol in schönen indigoblauen Nadeln mit 1 Mol. Alkohol, der aus dem feinpulverisierten Salz bei 100° entweicht.

0,9637 g indigoblaues Salz verloren 0,0991 g.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Rb + C_2H_5OH$ Ber. $C_2H_5OH = 10{,}47\,\%$
Gef. $C_2H_5OH = 10{,}3\,\%$.

0,1404 g rein blaues Salz gaben 0,0473 g Rb_2SO_4,

$C_{16}H_{10}N_3O_4Rb$ Ber. $Rb = 21{,}73\,\%$
Gef. $Rb = 21{,}6\,\%$.

Wenn das blaue Salz mit Wasser angefeuchtet und an der Luft getrocknet wird, so erhält man ein rotviolettes Trihydrat.

0,3127 g blaues Salz gaben 0,3567 g rotviolettes Hydrat.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Rb + 3H_2O$ Ber. $H_2O = 12{,}07\,\%$
Gef. $H_2O = 12{,}3\,\%$.

In Aceton löst es sich wenig mit blauer, in Chloroform und Essigäther auch nur schwer mit blauvioletter Farbe.

Fehlt es bei der Darstellung des Rubidiumsalzes an Rubidiumhydrat, so fällt ein grünes saures Salz aus.

0,1552 g Salz gaben 0,0290 g Rb_2SO_4,

$C_{16}H_{10}N_3O_4Rb + C_{16}H_{11}N_3O_4$ Ber. $Rb = 12{,}17\,\%$
Gef. $Rb = 12{,}0\,\%$.

Das Cäsiumsalz wird wie das Rubidiumsalz beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol in blauen violettstichigen Nadeln erhalten, die in feinpulverisiertem Zustand bei 120° 1 Mol. Alkohol verlieren und rein blau werden.

1,0924 g Salz verloren 0,1018 g Alkohol,

$C_{16}H_{10}N_3O_4Cs + C_2H_5OH$ Ber. $C_2H_5OH = 9{,}45\,\%$
Gef. $C_2H_5OH = 9{,}32\,\%$.

0,1909 g Salz gaben 0,0779 g Cs_2SO_4,

$C_{16}H_{10}N_3O_4Cs$ Ber. $Cs = 30{,}14\,\%$
Gef. $Cs = 30{,}0\,\%$.

Aus Wasser kristallisiert ein violettes Hydrat, das bei 100° wieder blau und wasserfrei wird.

Das trockene Cäsiumsalz ist in Aceton und Pyridin leicht löslich mit rein blauer Farbe, sehr leicht in Chloroform; sehr verdünnte Chloroformlösungen erscheinen blau, konzentriertere blauviolett. Aus letzteren schied sich nach einigen Tagen ein blauviolettes Salz ab, das sich nicht mehr in Chloroform löste und vorläufig nicht genauer untersucht wurde. Die Phenollösung des Cäsiumsalzes ist rotviolett.

Ein hellgrünes saures Cäsiumsalz fällt unter den bekannten Bedingungen aus, wenn man auf 1 Mol. Säure $^1/_2$ Mol. Cäsiumhydrat anwendet. Das bei 100° getrocknete Salz ist frei von Alkohol.

0,1478 g Salz gaben 0,0360 g Cs_2SO_4.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Cs + C_{16}H_{11}N_3O_4$ Ber. Cs = 17,76%
Gef. Cs = 17,9%.

Das Ammoniumsalz scheidet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die alkoholische Lösung der Säure bis zur schwach alkalischen Reaktion in schönen tiefvioletten Nadeln ab, die 1 Mol. Alkohol enthalten. Bei 100° verliert es gleichzeitig Alkohol und Ammoniak und hinterläßt fast farblose Diphenylviolursäure.

0,1147 g Salz verloren 0,0201 g.

$C_{16}H_{10}N_3O_4NH_4 + C_2H_5OH$ Ber. $NH_3 + C_2H_5OH$ — 16,94%
Gef. $NH_3 + C_2H_5OH$ = 17,4%.

Aus der Chloroformlösung fällt das Salz nach Einleiten des Ammoniaks nicht aus, sondern erst durch Zusatz von Äther und zwar als hellviolettes amorphes Pulver, das mit Alkohol ein dunkelviolettes und mit Wasser ein rotviolettes Salz liefert und sich leicht in Chloroform mit rotvioletter Farbe löst.

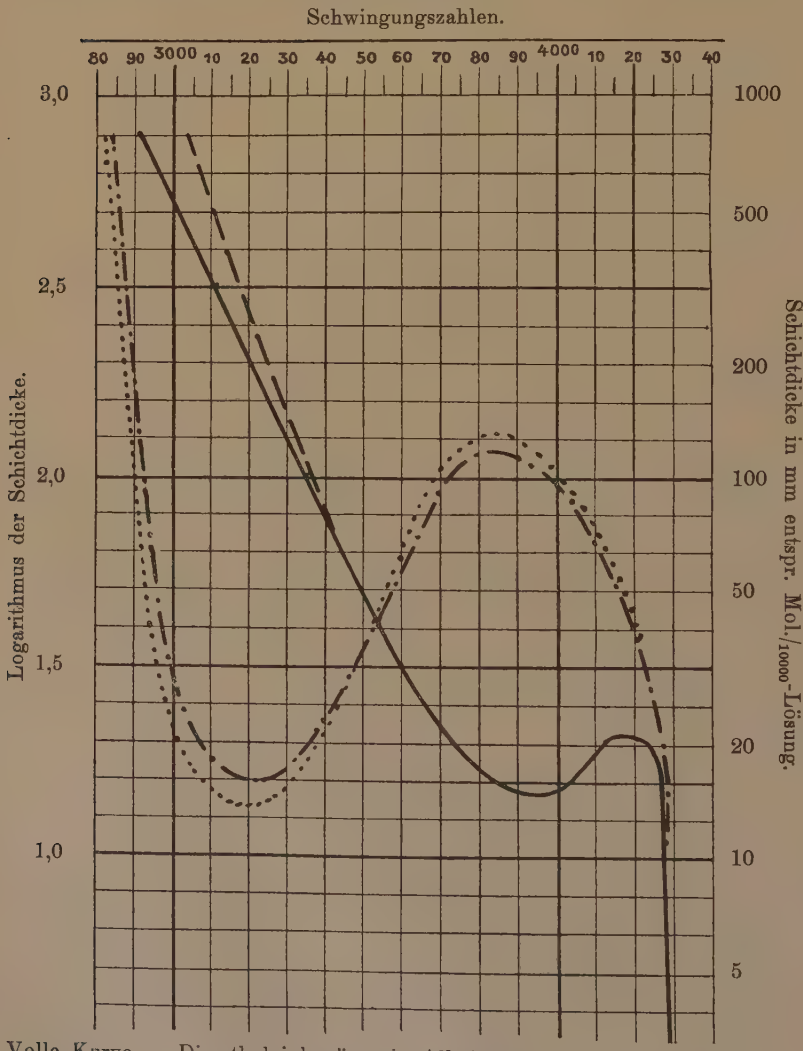
Optische Untersuchung der Dimethyl- und Diphenylviolursäure und ihrer Salze.

Nach Hartley[1]) zeigt das Spektrum der Violursäure nur allgemeine Absorption; das der Dimethylviolursäure zeigt aber nach Tafel I im äußersten Ultraviolett ein sehr schwaches Band, dessen Maximum bei ca. $^1/_\lambda$ = 4000 liegt. Die Absorption ändert sich auch bei Anwesenheit eines großen Überschusses von Salzsäure nur wenig. Wenn man der alkoholischen Lösung überschüssiges Alkalialkoholat hinzu-

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 1796 (1905).

Tafel I.

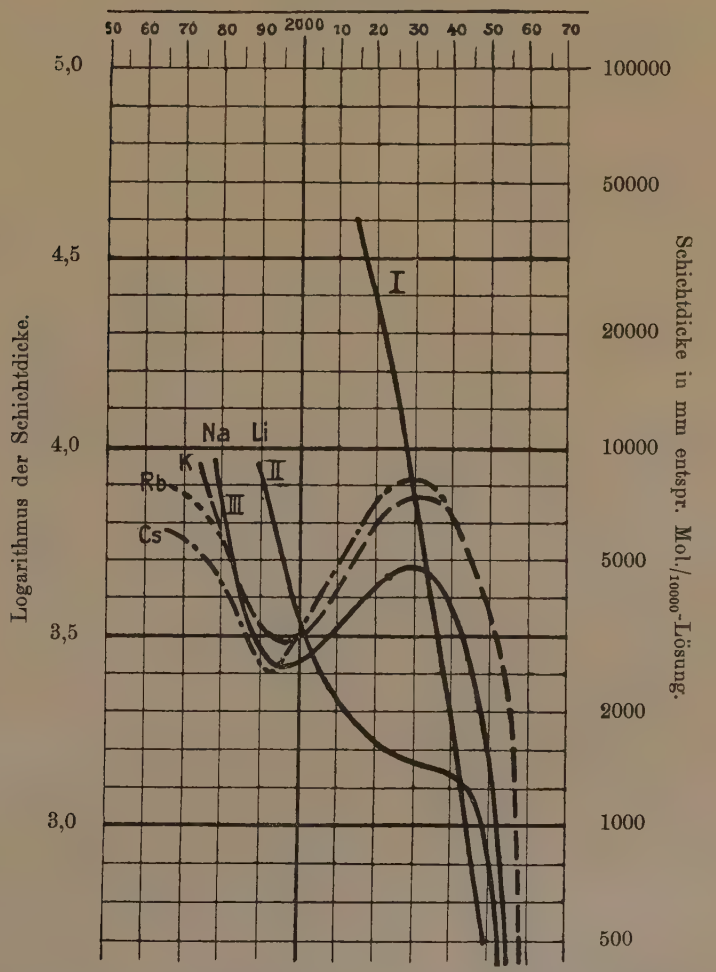
Alkohol-Lösungen der Dimethylviolursäure und ihrer Alkalisalze im Ultraviolett.



Volle Kurve = Dimethylviolursäure in Alkohol, farblos.
Strich-Kurve = Dimethylviolursäure + 100 Mol. HCl.
Punkt-Kurve = Dimethylviolursäure + 20 Mol. K-Alkoholat, violett.
Strich-Punkt-Kurve = { Dimethylviolursäure + 2 Mol. Li-Alkoholat, violett.
" + 20 Mol. Li- " "
" + 20 Mol. Na- " "

Tafel II.

Lösungen der Dimethylviolursäure und ihrer Alkalisalze in Phenol + 30% Benzol, im sichtbaren Spektrum.



Volle Kurve I = Dimethylviolursäure in Phenol + Benzol, hellgelb.
Volle Kurve II = Lithiumsalz „ „ „ gelb.
Volle Kurve III = Natriumsalz „ „ „ orangegelb.
Strich-Kurve = Kaliumsalz „ „ „ orange.
Punkt-Kurve = Rubidiumsalz „ „ „ orange.
Strich-Punkt-Kurve = Cäsiumsalz „ „ „ orange.

Alle Salzlösungen enthalten Überschuß der betr. Base.

fügt, so erscheint ziemlich weit links ein starkes Band im Ultraviolett, das dem der gewöhnlichen Violurate (Hartley, loc. cit.) ähnlich ist. Ob die Base Lithium, Natrium oder Kalium und ob der Überschuß groß oder klein ist, ist in alkoholischer Lösung und im Ultraviolett fast ohne Einfluß.

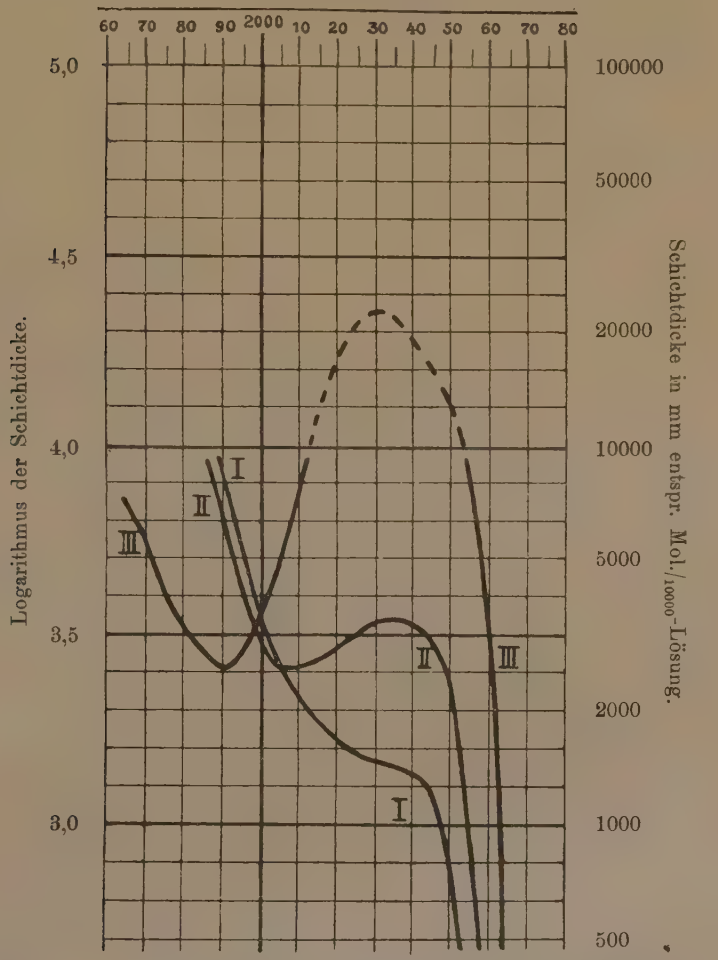
Tafel II zeigt die Absorptionskurven der Dimethylviolurate im sichtbaren Spektrum und zwar in Phenol, da sie darin nicht dissoziiert sind. Nur wurde, um das Erstarren zu vermeiden, 30% Benzol versetzt und um die Phenolyse zu kompensieren, ein Überschuß der entsprechenden Base hinzugefügt.

Die Kurven zeigen, daß die Farbe der Lösungen sich allmählich und kontinuierlich vom Lithiumsalz bis zum Cäsiumsalz vertieft, obgleich das Auge keinen Unterschied zwischen den Lösungen der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze wahrzunehmen vermag. Bei den meisten Salzen macht das Vorhandensein des Überschusses der Base sehr wenig aus: doch wird, wie Tafel III zeigt, die Absorption des Lithiumsalzes durch überschüssiges Lithiumhydrat wesentlich verändert. Die Absorptionskurve der karmoisinroten Pyridin-Lösung des Lithiumsalzes auf derselben Tafel zeigt den großen Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe der Lösung. Das Band wird durch Pyridin weit nach dem Rot verschoben, und zugleich außerordentlich verstärkt.

Die Löslichkeit der Alkali-Diphenylviolurate in Chloroform und anderen indifferenten Lösungsmitteln gestattete deren Untersuchung nicht nur im sichtbaren, sondern auch im ultravioletten Teil des Spektrums. Da Chloroform in großen Schichtdicken ziemlich stark im Ultraviolett absorbiert, wurden nur Schichtdicken von 7 mm bis 0,07 mm mit entsprechend stärkeren Lösungen untersucht. Für diesen Zweck mußte allerdings das von Dr. K. Schäfer konstruierte „Baly"-Gefäß gebraucht werden, in dem sehr dünne Schichtdicken mittelst einer Schraube sehr genau gemessen werden konnten. Für die Untersuchung im sicht-

Tafel III.

Lösungen des Lithiumsalzes in verschiedenen Medien im sichtbaren Spektrum.



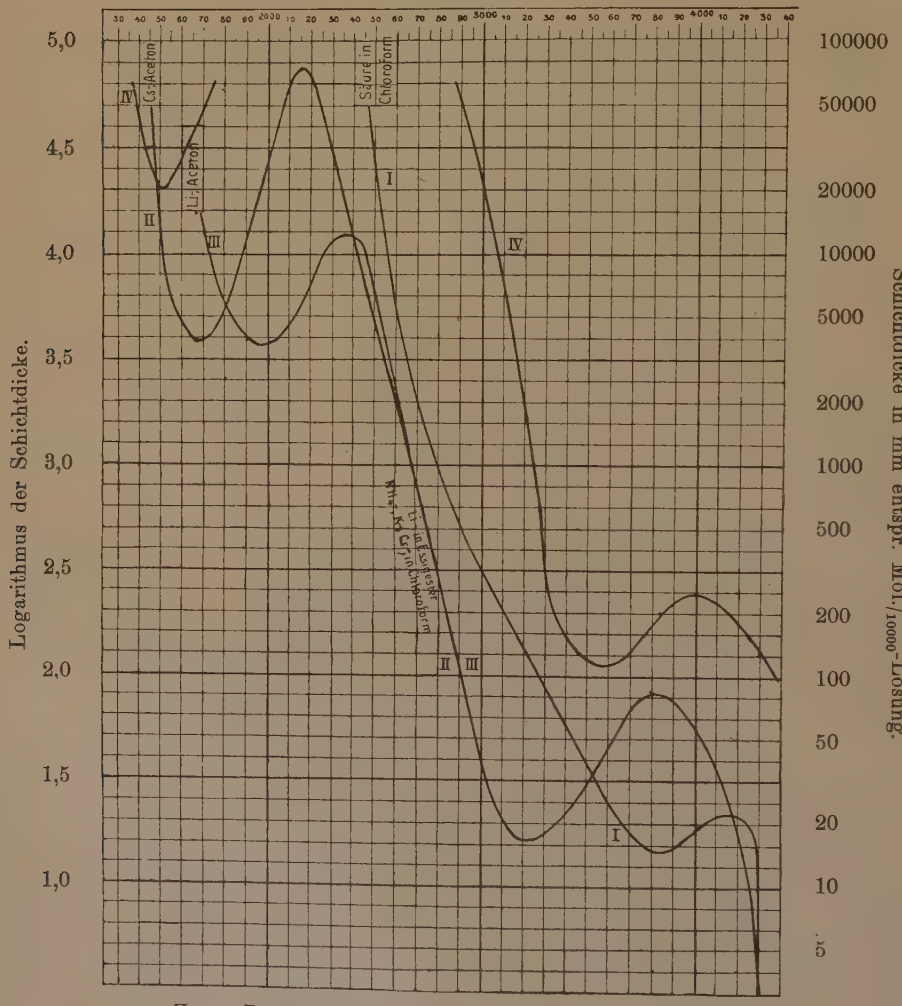
Kurve I = Li-Dimethylviolurat in Phenol + 30% Benzol mit 2 Mol. Überschuß Lithium, gelb.

Kurve II = Li-Dimethylviolurat in Phenol + 30% Benzol ohne Überschuß Lithium, orange.

Kurve III = Li-Dimethylviolurat in Pyridin, karmoisinrot, (punktierter Teil = extrapoliert).

Tafel IV.

Lösungen der Diphenylviolursäure und ihrer Alkalisalze in indifferenten Medien.



Kurve I = Diphenylviolursäure in Chloroform, farblos.

Im sichtbaren Spektrum.

Kurve II = Cs-Salz in Aceton, rein blau.
Kurve III = Li-Salz in Aceton, rot.

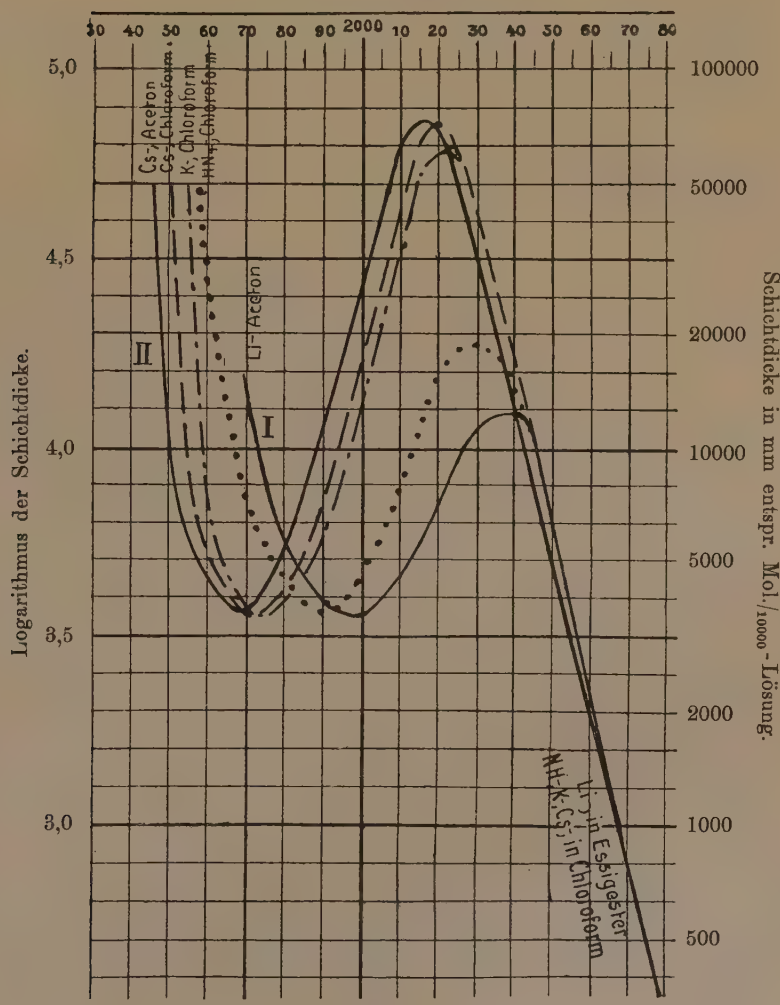
Im ultravioletten Spektrum.

Kurve II, III = Li-Salz in Essigester, rot.
NH_4-, K-, Cs-Salz in Chloroform (karmoisinrot, blauviolett, blauviolett); von $^1/_\lambda = 2400$ an fast identisch.

Kurve IV = tert. Nitrosoisopropylaceton, blaue Lösung in Wasser nach Baly und Desch.

Tafel V.

Lösungen der Alkalisalze der Diphenylviolursäure in indifferenten Medien, im sichtbaren Spektrum.



Volle Kurve I = Li-Salz in Aceton, rot.
Punkt-Kurve = NH_4-Salz in Chloroform, karmoisinrot.
Strich-Punkt-Kurve = K-Salz in Chloroform, blauviolett.
Strich-Kurve = Cs-Salz in Chloroform, blauviolett.
Volle Kurve II = Cs-Salz in Aceton, rein blau.

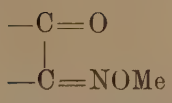
baren Spektrum wurde ein gewöhnliches „Baly"-Gefäß benutzt. Diphenylviolursäure absorbiert fast genau so wie Dimethylviolursäure und zeigt auch (siehe Tafel IV) ein ähnliches, schwaches Band wie Dimethylviolursäure; nur ist die Absorption durch den auxochromen Einfluß der zwei Phenylgruppen etwas nach dem Rot verschoben. Die Diphenylviolurate zeigen zwei starke Bänder, eins im Ultraviolett, das für alle Salze gleich ist, und eins im sichtbaren Teil, das sich allmählich vom Lithium bis zum Cäsium verstärkt und nach dem Rot hin verschiebt (siehe Tafel V).

Der Einfluß des Lösungsmittels macht sich auch hier wieder deutlich geltend. Das Band ist in der rein blauen Acetonlösung der Cäsiumsalze noch etwas weiter nach links verschoben als in der noch violettstichigen Chloroformlösung.

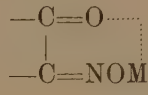
Endlich nähert sich das Band im sichtbaren Spektrum bei diesen Salzlösungen um so mehr dem der blauen aliphatischen Nitrosoverbindungen, je blauer dieselben werden, und erreicht in der Acetonlösung des Cäsiumsalzes die größte Ähnlichkeit mit der Nitrosokurve.[1]) Die rein blauen Lösungen enthalten also fast nur Nitrososalze; je mehr sich die Farbe vom Blau und das Spektrum von dem der Nitrosoverbindungen entfernt, um so stärker wird das Gleichgewicht zu Ungunsten der Nitrososalze verschoben. Die den blauen Lösungen am fernsten stehenden gelben Lösungen, z. B. die Lithiumsalze in Phenol zeigen im sichtbaren Spektrum schon ein so schwaches Band, daß eine Lösung, die nur gelbes Salz enthalten würde, wahrscheinlich in diesem Spektralgebiet nur allgemein absorbieren würde. Da aber für alle Salzlösungen, auch die orangeroten, das tiefe Band im Ultraviolett unverändert bleibt, durch das sie sich scharf von der farblosen freien Säure, dem echten Oximidoketon unterscheiden, so könnten auch die gelben Salze nicht unveränderte Oximidoketonsalze

---

[1]) Baly und Desch, Journ. Chem. Soc. **93**, 1747 (1908).



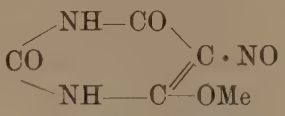
sein, sondern müssen einen „chinoiden“ Chromophor enthalten, den man etwa folgendermaßen formulieren könnte



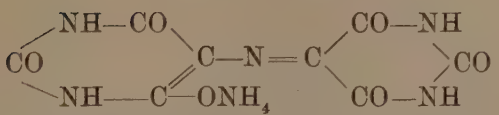
Anhang.

Notiz über Purpursäure.

Durch den Nachweis, daß die blauen Violurate Nitrosoenolsalze, also Derivate des wahren Nitrosomalonylharnstoffs sind, ist zwischen diesen Salzen und dem Murexid ein näherer Zusammenhang hergestellt, der sich durch die Formeln von Slimmer und Stieglitz[1]) sowie von Piloty[2]) sehr einfach darstellen läßt: die Purpursäure ist hiernach ein Nitrosomalonylharnstoff, d. i. ein Abkömmling des (nur in gewissen Salzen existierenden) blauen Isomeren der gewöhnlichen Violursäure, in dem das Sauerstoffatom der Nitrosogruppe durch den Rest des Malonylharnstoffs ersetzt ist.



Blaue Violurate.



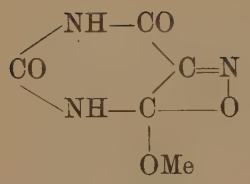
Murexid nach Slimmer und Stieglitz, bezw. Piloty.

Auch eine der beiden anderen von Piloty vorgeschlagenen und durch verschiedene bemerkenswerte Synthesen gestützten Formeln (die dritte, nach der das Murexid ein Stickstoffsalz sein würde, ist weniger wahrscheinlich), weist ganz ähnliche Beziehungen zu der für die roten Violurate diskutierten Formel auf:

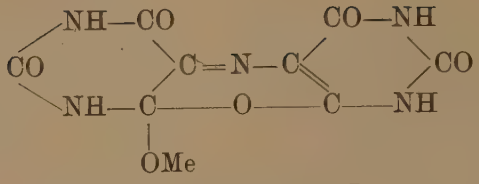
---

[1]) Am. Chem. J. **31**, 661 (1904).

[2]) Ann. Chem. **333**, 22 (1904).



Rote Violurate?



Zweite Murexid-Formel nach Piloty.

Diese Beziehungen veranlaßten zu einer erneuten Untersuchung der Purpursäure und ihrer Salze, die freilich mit einer Ausnahme nichts neues ergab. So waren die Versuche zur Isolierung der freien Purpursäure nicht erfolgreicher als die von Möhlau und Litter[1]); sie bestätigten nur, daß die freie Purpursäure orange ist. Dagegen konnte die Dissoziationskonstante der Purpursäure trotz ihrer Unbeständigkeit, allerdings nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln bestimmt werden.

Hierzu bedurfte man völlig reinen Murexids. Kahlbaums Präparate enthielten große Mengen eines in Wasser unlöslichen Stoffes. Aber auch das nach der Methode von Piloty (loc. cit.) dargestellte Murexid war nicht völlig löslich in Wasser. Selbst das nach Hartley[2]) aus Alloxan und Ammoniak erhaltene Salz erwies sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen noch nicht als völlig rein. Sehr reines Murexid kann man aber sehr einfach, freilich nur in geringer Menge, dadurch gewinnen, daß man kalt gesättigte wässrige Lösungen der unreinen Präparate filtriert, festes Chlorammonium hinzufügt und nun die Wände des Gefäßes mit einem Glasstab kräftig reibt, wobei sich das Salz feinkristallinisch abscheidet. Abfiltriert, etwas ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, erwies es sich als völlig rein durch die konstante Leitfähigkeit.

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit des Murexids wurde die des Wassers abgezogen. Die bei unreinen Präparaten gefundenen Zahlen sind eingeklammert.

---

[1]) J. pr. Chem. (2) **73**, 449 (1906).

[2]) J. Chem. Soc. **87**, 1791 (1905).

Molekulare Leitfähigkeit (μ) des Murexids bei 0°.

	$v = 256$	$v = 512$	$v = 1024$
1a) Murexid nach Piloty dargestellt (nicht vollständig löslich) . .	—	[43,9]	—
b) Dasselbe aus kaltem Wasser durch Zusatz von NH_4Cl umkristallisiert	51,2	51,9	52,1
2a) Murexid nach Hartley dargestellt	[76,3]	[79,5]	[81,5]
b) Wie 1b behandelt	51,6	—	—
3a) Murexid von Kahlbaum, aus heißem Wasser umkristallisiert	50,9	—	—
b) Wie 1b behandelt	—	51,0	51,5

Als Mittelwerte ergeben sich hiernach für Murexid:

v	256	512	1024	∞
μ	51,2	51,5	51,8	52,9

und hieraus für Purpursäure bei 0°

$$\mu_\infty = \mu_\infty HCl - \mu_\infty NH_4Cl + \mu_\infty \text{ Murexid}$$
$$= 278{,}8 - 82{,}9 + 52{,}9$$
$$= \mathbf{248{,}8.}$$

Der Wert $\mu_\infty NH_4Cl$ bei 0° ist gleich dem Wert $\mu_\infty KCl$ bei 0°[1]) genommen und der Wert $\mu_\infty HCl$ bei 0° mittels des Temperaturkoeffizienten berechnet worden.[2])

Leitfähigkeit der Purpursäure bei 0°.

Daß die freie Purpursäure erst langsam in Uramil und Alloxan zerfällt, kann man bereits dadurch erkennen, daß sich eine Lösung von Murexid durch die berechnete Menge Salzsäure, vor allem bei niederer Temperatur, erst langsam entfärbt. Man konnte daher bei 0° ein System

[1]) Wood, Z. physik. Chem. **13**, 521 (1895).
[2]) Müller und Bauer, J. chim.-phys. **2**, 495 (1904).

(Murexid + HCl = Purpursäure + NH_4Cl) mit einiger Vorsicht messen.

Äquivalente $^n/_{256}$ Lösungen von Murexid und Salzsäure wurden im Thermostat auf 0° C gekühlt und dann rasch in dem ebenfalls vorher auf 0° gekühlten Widerstandsgefäß gemischt. Alsdann konnte die erste Messung bereits nach einer Minute gemacht werden. Weitere Messungen nach bestimmten Zeiten zeigten, daß die Leitfähigkeit in der verdünnten Lösung ($v = 512$) so langsam zurückging, daß auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert werden konnte. Erst nach mehreren Tagen war die Lösung farblos geworden. In der folgenden Tabelle ist die Leitfähigkeit des Chlorammoniums bei 0° bereits abgezogen. Der ziemlich kleine Endwert der entfärbten Lösung (μ = ca. 21) ist jedenfalls durch Uramil und Alloxan veranlaßt. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde nicht abgezogen.

Purpursäure bei $v = 512$ und 0°.

I		II	
Minuten	μ	Minuten	μ
0	[224]	0	[224]
1	220	1	219
2	215	2	217
3	211	5	210
5	206	10	198
10	193	15	188
15	184	20	178
20	175	30	163
25	167	40	150
3 Tage; Lösung farblos	20,4	4 Tage; Lösung farblos	22,3

Aus $\mu_{512} = 224$ ergibt sich für Purpursäure der Dissoziationsgrad $d_{512} = 0{,}90$ und die Dissoziationskonstante $k = 0{,}0158$. Purpursäure ist also etwa der Dichloressig-

säure ($k = 0{,}05$) vergleichbar, also sehr stark. Violursäure ist rund 500mal und Dimethylviolursäure sogar 1000mal so schwach.

Da die Purpursäure in wässriger Lösung weitgehend dissoziiert ist, erfolgt ihre Spaltung in Uramil und Alloxal wohl autokatalytisch durch ihre eigenen H-Ionen; dem entsprechend werden auch Murexidlösungen um so rascher entfärbt, je stärker man sie ansäuert.

Lebenslauf.

Ich, Robert Robison, evangelischer Konfession, wurde am 29. Dezember 1883 als Sohn des Kaufmanns Robert Robison in Newark-on-Trent (England) geboren. Nach Besuch der „Magnus Grammar School“ daselbst bezog ich im Jahre 1900 die Universität London und erwarb mir im Oktober 1906 den Grad eines „Bachelor of Science.“ Ich bestand außerdem im April 1905 das Examen eines „Associate fo the Institute of Chemistry.“ Im Jahre 1906 bis Juli 1907 beschäftigte ich mich unter der Leitung des Herrn Professors Kipping F. R. S. an dem University College of Nottingham mit einer Untersuchung über „Organic Compounds of Silicon“, wodurch ich ein „1851 Exhibition Scholarship“ erhielt. Die Arbeit wurde in dem „Journal of the Chemical Society“ veröffentlicht. Im Oktober 1907 bezog ich dle Universität Leipzig, woselbst ich das chemische Verbandsexamen bestand, und hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Fredenhagen, Hantzsch, Le Blanc, Ley, Miehe, Rassow, Stobbe, Wiener, Wundt und Zirkel.